Über natürliches und künstliches Ultramarin

von

C. Doelter.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1915.)

Zu den natürlichen Ultramarinen zählt man außer dem Lasurstein noch den Hauyn (Nosean). Manche erweitern die Bezeichnung und ziehen auch die Sodalithe hinzu, indessen unterscheiden sich die letzteren chemisch doch genügend, da sie ja Schwefel nur in ganz unwesentlichen Mengen enthalten.

Das Verhalten der natürlichen zu den künstlichen Ultramarinen wurde erst durch die Arbeit von W. C. Brögger und H. Bäckström[1] aufgeklärt. Diesen gelang es, die erste gute Analyse von Lasurstein zu erhalten. Die früheren waren alle an unreinem Material ausgeführt worden, während die genannten Autoren an sorgfältig gereinigtem Material ihre Untersuchungen ausführten. Das Resultat dieser Untersuchung war, daß der Lasurstein aus einer (isomorphen) Mischung von 70·2% Hauyn, 22·7% Ultramarin und 7·1% Sodalith bestehe. Die Analyse stimmt übrigens auch mit der berechneten Menge von 72·5% Hauyn und 20·1% Ultramarin mit 7·4% Sodalith.

Für die Ultramarinverbindung wurde von Brögger und Bäckström die Formel einer gemischten Verbindung im Verhältnisse 2 : 1 angegeben:

$$Na_4[Al(Na.S_2)]Al_2(SiO_4)_3$$

und

$$Na_4[Al(Na.S_3)]Al_2(SiO_4)_3.$$

[1] W. C. Brögger und H. Bäckström, Z. Kryst., *18*, 236 (1891).

Die genannten Autoren haben dann das künstliche Ultramarin mit dem natürlichen verglichen. Für weißes Ultramarin gilt die Formel:

$$Na_4[Al(Na.S)]Al_2(SiO_4)_3.$$

Im grünen Ultramarin nehmen sie $(NaAlSiO_4)_3$ an, welche mit der Verbindung

$$Na_4[Al(Na.S_2)]Al_2(SiO_4)_3$$

gemengt sein soll. Bei der Bildung von blauem Ultramarin nehmen sie keinen Verlust oder Austritt von Natrium, sondern eine molekulare Umwandlung an. Die Reaktion wäre:

$$\left.\begin{matrix} 2[Na_3Al_3Si_3O_{12}] \\ 3[Na_4Al(Na.S_2)Al_2(SiO_4)_3] \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2[Na_3Al_3Si_3O_{12}] \\ [Na_4Al(Na.S_3)Al_2(SiO_4)_3] \\ [Na_4Al(Na.S_2)Al_2(SiO_4)_3] \\ [Na_4Al(Na.S)Al_2(SiO_4)_3]. \end{matrix}\right.$$

Sie erhitzten grünes Ultramarin im Kohlensäurestrom bei schwacher Rotglut und erhielten blaues.

Demnach wären im Ultramarin folgende Verbindungen vorhanden:

$$(NaAlSiO_4)_3,$$
$$(NaAlSi_2O_6)_2,$$
$$Na_4[Al.(NaS)]Al_2.Si_3O_{12},$$
$$Na_4[Al.(NaS_2)]Al_2.Si_3O_{12},$$
$$Na_4[Al.(NaS_3)]Al_2.Si_3O_{12}.$$

Das künstliche Ultramarin ist namentlich durch R. Hoffmann[1] erforscht worden. Es ist zu bemerken, daß die Analysen der Ultramarine vielfache Abweichungen untereinander zeigen, weil es sich hier nicht um reine Substanzen handelt. Hier eine Tabelle, welche Herrn Dr. Kurt Ehrenreich zum Verfasser hat (Tabelle p. 40 und 41).

Sa bezeichnet den als H_2S auftretenden Schwefel,
Sb bezeichnet den als freien Schwefel abgeschiedenen Teil,

[1] R. Hoffmann, Das Ultramarin. Braunschweig 1902, p. 113.

Sc tritt als H_2SO_4 auf, vor der Zersetzung ist er durch Auswaschen nicht zu entfernen,
Sd tritt als Unterschwefligsäure auf,
Se tritt als Schwefligsäure auf.

R. Hoffmann kam zu anderen Schlüssen wie Brögger und Bäckström. Er bemängelt, daß sie nur ein blaues Ultramarin annehmen, während es in Wirklichkeit verschiedene Sorten gibt. Nach Hoffmann paßt die von ihnen gegebene Formel für künstliches Ultramarinblau auf keine Art desselben. Nach R. Hoffmann stimmt die prozentische Zusammensetzung des natürlichen Ultramarinblaus in überraschender Weise mit der für das künstliche Ultramarinblau der hohen Schwefelungsstufe überein, aber absolut nicht mit der von W. C. Brögger und H. Bäckström gegebenen Formel.

Er glaubt an einen analytischen Fehler, da das von den genannten Autoren durchgeführte K. Heumann'sche Verfahren bei der Untersuchung nicht zuverlässig sei. Die von ihm berechneten Zahlen sind:

	I	II
Si	14·80	16·37
Al	14·26	15·80
Na	20·25	17·93
S	16·89	12·48
O	33·80	37·42
	100·00	100·00
$Sa : Sb$	1:2	1:3

Unter II sind die von R. Hoffmann,[1] unter I die von Brögger und Bäckström berechneten Zahlen für Ultramarinblau angeführt.

Konstitution. W. C. Brögger und H. Bäckström fassen die Ultramarinverbindungen, wie auch den Lasurit und den Hauyn als atomistische Verbindungen auf. Es ist aber einfacher, diese als Molekularverbindungen aufzufassen. Dies gilt auch für den Sodalith. Silvia Hillebrand[2] hat bei der

[1] R. Hoffmann, l. c., 114.
[2] Wiener Sitzungsber., *119*, 775 (1910).

	Fabriksdarstellung			Versuchs-
	1	2	3	4
	Blau, reinstes	Violett Handelsware	Rot Handelsware	Rot, vollendetes
Si	19·07	18·91	19·39	20·51
Al	13·04	13·55	13·80	13·99
Na	15·92	14·53	11·29	8·98
S *a*	3·50	0·85	1·04	0·09
S *b*	9·10	5·95	6·54	7·22
S *c*	0·32	1·13	1·15	1·55
S *d*	0·49	2·54	2·60	2·72
S *e*	0·68	1·92	1·11	0·56
	14·09	12·39	12·44	12·14
	S *a* bis S *e* direkt best. 14·80	S *a* bis S *e* direkt best. 12·36	S *a* bis S *e* direkt best. 12·08	S *a* bis S *e* direkt best. 12·38
O	37·88	40·62	43·08	44·38
	100	100	100	100
Tonrückstand auf 100 Ultramarin	3·19	1·10	1·84	0·92

Diskussion der Sodalithe, welche jedenfalls mit den hier zu betrachtenden Stoffen große Ähnlichkeit haben, darauf hingewiesen, daß es einfacher sei, sie als Molekularverbindungen aufzufassen. Darauf weist meiner Ansicht nach auch die schwankende Zusammensetzung der Sodalithe sowohl als auch des Hauyns hin, da das Verhältnis von Silikat zu Sulfat, beziehungsweise zu Chlorid doch kein festes, sondern eher ein schwankendes zu sein scheint. Auch die von St. Thugutt dargestellten Sodalithhydrate deuten eher auf Molekularformeln.

Meiner Ansicht nach liegt allen diesen Verbindungen das Silikat $NaAlSiO_4$ oder ein polymeres Silikat $(NaAlSiO_4)_n$ zugrunde, welche im Sodalith, an NaCl, im Hauyn an Na_2SO_4 gebunden sein dürften.

darstellung	Formeln, berechnet aus den Analysen							
5	Rot 4	Formel I	Rot 4	Formel II	Gelb 5	Formel I	Gelb 5	Formel II
Gelb, vollendetes	aus der Gesamtanalyse		a. d. Schwefelverteilung		aus der Gesamtanalyse		a. d. Schwefelverteilung	
21·44	Si_{12}	21·14	Si_{12}	21·40	Si_{12}	21·62	Si_{12}	21·85
14·52	Al_8	13·79	Al_8	13·77	Al_8	13·90	Al_8	14·04
8·60	Na_6	8·68	Na_6	8·79	Na_6	8·88	Na_6	8·97
0·00								
7·54								
2·57 (10·90)	S_6	12·08	S_6	12·22	S_5	10·30	S_4	10·40
0·79								
0·00								
Sa bis Se direkt best. 10·87								
45·14	O_{11}	44·31	O_{11}	43·82	O_{11}	45·30	O_{13}	44·74
100		100		100		100		100
1·66								

Im Ultramarin müßte man dagegen eine Bindung an Schwefelnatrium voraussetzen.

Färbemittel.

Der Farbstoff der natürlichen Ultramarinverbindungen.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Farbstoff dieser ähnlich dem des künstlichen Ultramarins ist. Unter den verschiedenen, ziemlich zahlreichen Annahmen, welche über dessen Natur gemacht wurden, ist besonders bemerkenswert jene, welche Schwefel als solchen annimmt, ferner diejenige, welche Polysulfide und endlich die, welche die Ultramarinverbindung selbst als Farbenträger bezeichnet.

Was die erste Annahme anbelangt, so vermutete man ursprünglich eine eigene schwarze, die Magnus'sche Modifikation. Dies erscheint gegenwärtig unwahrscheinlich.

Meiner Ansicht nach ist es auch unwahrscheinlich, daß die Ultramarinverbindungen, als atomistische Verbindungen aufgefaßt, eigene Farben aufweisen sollen.

Unter den heute am meisten wahrscheinlichen Annahmen glaube ich jene bezeichnen zu müssen, welche entweder kolloiden Schwefel oder aber Polysulfide als Färbemittel aufweisen.

Die für Ultramarine bekannten Farben sind bekanntlich Weiß, Blau, Grün, Violett, Rot und Gelb. Bei den natürlichen Ultramarinen beobachtet man besonders Weiß, Blau, Grün, Violett.

Von jenen Farben, welche durch Einschlüsse anderer Mineralien hervorgebracht sind, wollen wir absehen, da sie nicht mit den eigentlichen Färbemitteln verwechselt werden dürfen (siehe C. Doelter, Mineral-Chemie, II, *1*, 253).

Über die Farbe der Natriumsulfide läßt sich weniger sagen. Nach D. und W. Asch hängt deren Farbe mit dem Molekulargewicht zusammen.

Die Gebrüder Asch[1] nehmen das Sulfuret S_2O_7 an; sie bringen die Farbe der Sulfurete mit der Nietzki'schen Regel zusammen.

Die wahrscheinlichste Ansicht ist wohl die, daß es sich um kolloiden Schwefel handelt, doch ist auch die Ansicht von der Existenz von Polysulfiden nicht unwahrscheinlich.

Wenn wir uns den Schwefel kolloid in verschiedensten Verdünnungen verteilt denken, so können wir leicht das Auftreten verschiedener Farben für möglich halten.

Sehr bemerkenswert ist eine Arbeit von J. Hoffmann,[2] welcher nachwies, daß die Blaufärbung gar nicht allein bei Kieselultramarin auftritt, sondern auch bei Borultramarin, also bei solchem, bei welchem das Silicium durch Bor vertreten ist. Dadurch zeigt es sich, daß es sich hier um ein Färbemittel handelt und nicht um die Farbe einer einheitlichen

[1] D. und W. Asch, Die Silikate. Berlin 1911.

[2] Kolloid-Zeitschr., *10*, 275 (1912).

atomistischen Verbindung. J. Hoffmann ist der Ansicht, daß es sich um gelösten Schwefel handelt.[1]

Im Anschluß die eben erwähnte Arbeit von J. Hoffmann hat vor kurzem in einer nach Abschluß dieser Arbeit zur Veröffentlichung gelangten Arbeit P. Fenarolli[2] sich über die Färbemittel von Natriumcalciumsilicatgläsern durch Schwefel, Selen oder Tellur geäußert. Er fand einen auffälligen Parallelismus zwischen dem in solchen Gläsern durch die genannten Elemente verursachten Färbungsmechanismus und jenem der Ultramarine im Sinne J Hoffmanns. Färbungen kommen durch diese Elemente nur dann zustande, wenn sie im Elementarzustand oder in Form von Polysulfiden (beziehungsweise Polyseleniden oder Polytelluriden) der Alkalimetalle anwesend sind.

Die durch Polysulfide bewirkten Färbungen sind nahe verwandt jenen Färbungen, welche durch die freien Elemente zustande kommen. Die Polysulfide der Alkalimetalle haben im allgemeinen Eigenschaften, welche nicht merklich von jenen einer Schwefellösung im entsprechenden Monosulfid abweichen. Die Konstitutionsformeln dieser Polyderivate zeigen nur ein Atom des Metalloids direkt in Verbindung mit dem Metall, während die anderen in verschiedener Weise, aber nur direkt unter einander verkettet sind.

Man kann daher nach P. Fenarolli alle möglichen Färbungen als eigentlich durch diese Elemente selbst bewirkte ansehen und hängt die Färbung nur von ihrem verschiedenen Dispersitätsgrade in der Lösung ab. Diese Auffassung ist auch in Übereinstimmung mit der Konstitution des Glases von E. Zschimmer.

Wenn die Gläser keine Schwermetalle enthalten, sind die durch Schwefel bewirkten Färbungen gelb oder gelbbraun, in einem Bornatronglas kann blaue Färbung auftreten. Die Gläser zeigen eine Färbung wie Schwefeldampf; zur blauen

[1] Herr Direktor J. Hoffmann hatte mir seine Präparate eingeschickt, um Schwefel auf dem Wege des Ultramikroskops nachzuweisen, doch gelang dieser Nachweis nicht.

[2] Kolloid-Zeitschr., *16*, 53 (1915)

Färbung muß der Schwefel im freien Elementarzustand vorhanden sein.

Aus diesen Ausführungen möchte ich den Schluß ziehen, daß wir es beim Ultramarin mit Monosulfiden und einem eventuellen Überschuß von freiem Schwefel zu tun haben. Die Formeln der kieselsäurearmen Ultramarine lassen sich schreiben:

Niedere	Schwefelungsstufe	Weiß	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_2$
»	»	Grün	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S).S$
»	»	Blau	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_{1/2}.S_{1^1/_2}$
Mittlere	»	Weiß	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_3$
»	»	Grün	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_{1^1/_2}.S_{1^1/_2}$
»	»	Blau	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_{3/4}.S_{2^1/_4}$
Hohe	»	Weiß	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_4$
»	»	Grün	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S)_2.S_2$
»	»	Blau	$6(NaAlSiO_4).(Na_2S).S_3$

Demnach würden sich die verschieden gefärbten Ultramarine durch kleineren oder größeren Überschuß an Schwefel unterscheiden, beziehungsweise durch den Dispersitätsgrad des Schwefels.

Im weißen Ultramarin ist kein freier Schwefel, sondern nur das farblose Na_2S vorhanden, daher keine Färbung. Im grünen Ultramarin ist der Schwefelüberschuß geringer als im blauen. Eine gelbe Färbung, wie bei Gläsern, welche noch Kalk enthalten, kommt nicht vor. Diese tritt nur beim kieselsäurereichen Ultramarin ein.

Versuche über Verhalten gegen Radiumbestrahlung.

Ich möchte daran erinnern, daß bei Baryt ($BaSO_4$), wie auch bei Coelestin ($SrSO_4$) häufig eine blaue Farbe auftritt. Es gelang mir, aus farblosen Varietäten dieser Mineralien durch Radiumbestrahlung blaue darzustellen. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich hier um eine Reduktion des Sulfats und Bildung von kolloidem Schwefel handelt, welch letzterer die Blaufärbung bewirkt, ist keine geringe.

Bei meinen ersten Versuchen mit Ultramarin gelang mir keine Farbenveränderung. Ich habe diese Versuche, da die ersten nur acht Tage andauerten, wiederholt. Die Versuche wurden dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. St. Meyer im Radiuminstitut der Kaiserlichen Akademie ausgeführt. Angewandt wurde ein starkes Präparat, zirka 100 *mg* RaJ_2. Das weiße Ultramarin, welches einen Monat bestrahlt worden war, ergab keine Veränderung. Auch blaues veränderte sich nicht. Dagegen erzielte ich bei violettem Ultramarin eine deutliche Veränderung, indem sich eine Verschiebung der Farbe ins Rötlichbraune ergab. Da durch viele Versuche nachgewiesen ist, daß sich durch Radiumstrahlen nur solche Silikate ändern, deren Farbe durch eine Beimengung verursacht ist, dagegen nicht solche Silikate, welche eine konstitutive Farbe zeigen, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Beimengung groß. Da bei den Sulfaten wahrscheinlich kolloider Schwefel das Färbemittel ist, so dürfte dies auch hier der Fall sein. Wenn sich blaues Ultramarin nicht ändert, so läßt sich dies dadurch erklären daß dessen Farbe dem Sättigungspunkt entspricht.

Es ist bekannt, daß auch andere Stoffe, wie Tonerde, Flußspat, Siliciumdioxyd mit Radiumbestrahlung einen Sättigungspunkt bezüglich der Farbe erreichen und sich dann die Farbe nicht mehr ändert. So gilt dies für braunen Quarz (Rauchtopas), für braunen Zirkon, violetten Flußspat. Auch für Ultramarin dürfte das blaue den Sättigungspunkt der Färbung darstellen.

Ungeklärt ist allerdings, warum sich das weiße Ultramarin nicht mit Radiumstrahlen ändert; es ist wahrscheinlich, daß, da kein freier Schwefel vorhanden ist, auch keine Farbenveränderung eintreten kann.

Versuche über die Umwandlung des Nephelins in Ultramarin.

Allgemein wird angenommen (auch von W. C. Brögger und M. Bäckström), daß im Ultramarin die Verbindung $NaAlSiO_4$ oder eine polymere vorkomme. Es wäre dies das dem Nephelin zugrunde liegende Silikat. Der von den genannten Autoren gemachte Einwand, daß das Nephelinsilikat nicht regulär krystallisiere, ist nicht stichhältig, weil eine Poly-

morphie dieses, wenn auch nicht mit regulärer Form, bekannt ist. Bei der Tendenz vieler Silikate, welche jetzt durch neuere Versuche festgestellt ist, in mehreren heteromorphen Verbindungen vorzukommen, ist die Möglichkeit auch einer regulären Form durchaus nicht ausgeschlossen.

Versuche auf trockenem Wege.

Natürlicher Eläolith wurde mit verschiedenen Mengen von Schwefel teils direkt geschmolzen, teils in einer Schwefelatmosphäre erhitzt, und zwar in letztem Falle auf Rotglut, da der Ofen eine höhere Temperatur als 850 bis 900° nicht gestattete. Diese Versuche ergaben kein befriedigendes Resultat, wahrscheinlich weil die Temperatur zu niedrig war und eine Reaktion bei dem weit höheren Schmelzpunkt des Nephelins nicht eintrat.

Beim Schmelzen von Eläolith mit Schwefel im Leclercq-Fourquignon-Ofen gelang es in mehreren Fällen, ein schönes rotes Ultramarin zu erhalten. Das rote Ultramarin tritt bei den kieselreichen Ultramarinen auf. Nun enthält aber gerade der Nephelin einen Kieselsäureüberschuß, da er ja nicht der Formel $NaAlSiO_4$ entspricht. Seine Zusammensetzung kann mit der des Silikats eines kieselreichen Ultramarins verglichen werden.

In anderen Fällen erhielt ich eine schwarze Farbe mit bläulichem Stich; es ist zu berücksichtigen, daß Eläolith eisenhaltig ist, daher sich ein schwarzes Eisensulfuret bildet, welches die blaue Ultramarinfärbung nicht zur Beobachtung gelangen läßt.

Die blaue Färbung erhielt ich allerdings nicht. Immerhin weist die erhaltene rote Färbung auf die Möglichkeit einer Molekularverbindung Nephelin + Schwefelnatrium.

Versuche auf nassem Wege.

Eläolith wurde mit Schwefelnatrium in einer Röhre auf 180° erhitzt. Der Versuch dauerte 3 Wochen. Nur in einem Fall ergab sich eine zarte Blaufärbung. Der Eläolith war eben noch sehr wenig angegriffen worden.

Hier mögen die Versuche von F. Singer[1] erwähnt werden, welche ergeben, daß man Körper von ultramarinartiger Zusammensetzung erhält, wenn man Natriumzeolithe ($NaAlSiO_4 . H_2O$) mit Sulfiden oder Polysulfiden der Alkalien erhitzt. Es entstand die Verbindung

$$3(Na_2Al_2Si_2O_8).Na_2S.$$

F. Singer erhielt grüne und grünblaue Verbindungen.

Wenn hier die Resultate besser waren als bei Nephelin, so dürfte dies mit der leichteren Zersetzbarkeit, dem größeren Energieinhalt dieser zeolithischen Stoffe zusammenhängen.

Zusammenhang mit dem Nephelinsilikat.

Über die Konstitution des Nephelins sind verschiedene Ansichten gegeben worden. J. Morozewicz[2] hat durch viele genaue Analysen nachgewiesen, daß Nephelin eine schwankende Zusammensetzung hat, da es mehr basische einerseits, mehr saure andrerseits gibt. C. F. Rammelsberg nahm ein Orthosilikat und daneben ein Metasilikat des Kaliums an und C. Doelter[3] stellte derartige Nepheline synthetisch dar.

F. W. Clarke sowie W. T. Schaller[4] denken an eine Mischung von $NaAlSiO_4$ mit $NaAlSi_3O_8$. H. W. Foote und W. Bradley[5] vertreten die sehr plausible Ansicht, daß das Nephelinsilikat mit SiO_2 in fester Lösung vorhanden sei. S. Hillebrand[6] modifizierte die Ansicht C. F. Rammelsberg's dahin, daß vier Verbindungen von folgender Zusammensetzung vorhanden seien:

$$Na_3Al_3Si_3O_{12}$$
$$K_3Al_3Si_3O_{12}$$
$$CaNaAl_3Si_3O_{12}$$
$$K_2Al_2Si_4O_{12}$$

[1] F. Singer, Inaug.-Diss., Berlin 1910. Vgl. C. Doelter, Min.-Chem., II, *1*, 302.

[2] J. Morozewicz, Bull. Soc. sc. Cracovie, 1907, 971.

[3] C. Doelter, Z. Kryst., *11*, 9, 321 (1884).

[4] Z. Kryst., *51*, 343 (1912).

[5] H. W. Foote und W. Bradley, Am. J., *3*, 25 (1911).

[6] S. Hillebrand, diese Sitzungsber., *119*, 785 (1910).

Vergleicht man den Nephelin mit dem Ultramarin, so wäre das Nephelinsilikat $NaAlSiO_4$ dem kieselsäurearmen Ultramarin, bezüglich des Silikatanteils analog. Die Zusammensetzung desselben läßt sich als Molekularverbindung von $(NaAlSiO_4)_6$ mit Na_2S und einem Überschuß von Silikat bei grünem und blauem Ultramarin erklären (siehe die Formeln in C. Doelter, Min.-Chem., II, *1*, 305).

Man kann die Ultramarinverbindungen auffassen als Nephelinsilikat plus Na_2S, NaS, NaS_2 oder plus Na_2S, $Na_2S + S_2$, $Na_2S + S_3$, also als Beimengung von kolloidem Schwefel zu Na_2S (vgl. die Formeln p. 44).

Die kieselsäurereichen Ultramarine lassen sich vergleichen mit dem Nephelin und die Schwefelverbindungen ließen sich auf dieselbe Art erklären wie oben. Nur bleibt ein Überschuß von Sauerstoff und man muß daher vielleicht annehmen, daß hier entweder Oxysulfurete oder aber möglicherweise Na_2SO_4 wie im Hauyn vorhanden ist.

Silberultramarin.

G. Steiger[1] hat in einer Reihe von Silikaten, namentlich in Zeolithen, das Natrium, oder Kalium durch Silber, auch durch Thallium ersetzt. Man muß damit vergleichen diejenigen Ultramarine, in welchen Natrium durch Silber, Selen, Tellur, Lithium ersetzt ist.

Auch F. Singer konnte zeolithähnliche Silikate herstellen, in welchen das Natrium durch verschiedene andere Metalle ersetzt wird. Andrerseits haben wir gesehen, daß J. Hoffmann das Silicium durch Bor ersetzte.

[1] G. Steiger, Bull. U. S. geol. Surv. Nr. 262, 75 (1895).